

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3199430号
(P3199430)

(45) 発行日 平成13年 8 月20日 (2001. 8. 20)

(24) 登録日 平成13年 6 月15日 (2001. 6. 15)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

H 0 1 L 29/12

H 0 1 L 29/12

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平4-4240

(22) 出願日 平成4年 1 月13日 (1992. 1. 13)

(65) 公開番号 特開平6-29514

(43) 公開日 平成6年 2 月4日 (1994. 2. 4)

審査請求日 平成10年 4 月9日 (1998. 4. 9)

(73) 特許権者 000173751

財団法人川村理化学研究所

千葉県佐倉市坂戸631番地

(72) 発明者 米原 祥友

千葉県佐倉市千成1-1-1

(72) 発明者 朴 鐘震

千葉県佐倉市六崎1550-2

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外2名)

審査官 恩田 春香

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体素子

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フラーレン薄膜およびこれに接する、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛および炭素からなる群から選ばれる1種以上の材料からなる2つ以上の電極を有してなり、少なくとも1つの電極がアルミニウム電極であることを特徴とする半導体素子。

【請求項2】 フラーレン薄膜が、カーボンクラスターで構成される薄膜であることを特徴とする請求項1記載の半導体素子。

【請求項3】 フラーレン薄膜が、カーボンクラスターC60および/またはカーボンクラスターC70で構成される薄膜であることを特徴とする請求項1または2に記載の半導体素子。

【請求項4】 フラーレン薄膜が、真空蒸着膜、キャス

2

ト膜およびポリマー分散膜からなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の半導体素子。

【請求項5】 アルミニウム電極がフラーレン薄膜との界面にアルミニウム酸化物層を有することを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の半導体素子。

【請求項6】 電極が、ギャップ電極またはサンドイッチ電極であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の半導体素子。

10 【請求項7】 半導体素子が、整流素子であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の半導体素子。

【請求項8】 半導体素子が、光センサーであることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機半導体素子に係わり、特に優れた整流性および光導電性を有する半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子の分野では、従来、硫化カドミニウム、酸化亜鉛、結晶シリコン、アモルファスシリコン、ガリウム砒素など無機物が使用されてきた。これらは、トランジスター、整流素子、IC、LSI、光センサーおよび太陽電池等に使用されている。しかし、これらの無機物を用いて半導体素子を作製するためには、高度な真空装置、高度な製膜技術および高度な純度規制等が要求され、容易にはなし得ないものであった。

【0003】これに対し、有機物の多様性、半導体性等が注目されはじめ、ポリアセチレン、ポリピロール、フタロシアニン等の有機化合物の半導体性、導電性について多大な研究がなされてきた（「新・導電性高分子材料」、省部博之監修、シーエムシー、（1987））。特に、導電性高分子あるいは有機半導体を、金属で挟持してなる半導体素子として、ポリアセチレン、ポリジアセチレン、ポリピロール、 α -セスキチエニル、フタロシアニン等の半導体薄膜（S）を金属電極（M）で挟持してなるMS素子、あるいは間に絶縁体の薄膜（I）を挟持してなるMIS素子等多くの素子が提案されている（「Physics of Semiconductor Devices」、2nd Edition, S.M.Sze, John Wiley & Sons, NY(1981)、D.Fichou, F.Garnier et al., CHEMTRONICS, 1988, 176頁）。これらの有機化合物はP型あるいはN型の半導体性を示し、仕事関数の小さい電極と仕事関数の大きい電極で挟持したとき整流性を示す。例えば、 α -セスキチエニルの場合（D.Fichou, F.Garnier et al., CHEMTRONICS, 1988, 176頁）、これをアルミニウムとインジウムチンオキサイド（あるいは金）電極で挟持したとき ± 1 Vで100倍以上の整流性を示す。さらに、異種導電性高分子の接合で、整流素子を構築した例（Pt|ポリピロール|ポリチオフェン|In, M.Aizawa, H.Shirakawa, Synth.Met., 18号, 711頁（1987））、FETを構築した例（H.Koezuka, et al., Synth.Met., 18号, 699頁（1987））も知られている。また、フタロシアニン等は光導電性を示し、太陽電池等への応用が検討され、アルミニウムおよびITOガラス（酸化インジウム～酸化スズ薄膜による導電性ガラス）で挟持した太陽電池が検討されている。

【0004】

【本発明が解決しようとする課題】上記の有機化合物は一般にS層すなわち導電性高分子層あるいは有機半導体層の不安定性（ポリアセチレンに於ける空気、湿度等に対する不安定性、ドーピング後の不安定性等）、不純物の混入による再現性の低下（ α -セスキチエニル、フタロシアニン等は濃硫酸程度しか溶解する溶媒が無く純度

の向上が非常に困難である）、素子形成時の不確定性（気相重合、電解重合等による触媒、電解質等の混入等、 α -セスキチエニル、フタロシアニン等の真空蒸着時の熱分解による不純物の混入）、素子形成後の電極の腐食（ドーパントによる電極の腐食、フタロシアニンに見られるようなアルミニウム電極の酸化促進等）、薄膜の機械的脆さ（ α -セスキチエニル、フタロシアニン等の真空蒸着膜はこすると剥がれる）等によりいずれも実用化に至っていない。さらに太陽電池では、その経時劣化、変換効率の低さから実用化に至っていない。わずかに有機物で実用化されたものは、ポリアニリンを用いたポリマーバッテリー、TCNQを用いたコンデンサー、フタロシアニン等を用いた電子写真感光体程度であり、見るべき成果がないのが現状である。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の導電性高分子をはじめとする有機半導体の上記の如き種々の欠点を鑑み、これらを改良すべく鋭意検討を行った結果、フラーレン薄膜を用い、これに接するように2つ以上の電極を設け、かつ該電極を白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛および炭素からなる群から選ばれる1種以上の材料から形成するとともに、その少なくとも1つの電極をアルミニウム電極とすることにより、容易に再現性よく半導体素子が得られ、前記課題も解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明はフラーレン薄膜およびこれに接する、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛および炭素からなる群から選ばれる1種以上の材料からなる2つ以上の電極を有してなり、少なくとも1つの電極がアルミニウム電極であることを特徴とする半導体素子を提供するものである。

【0007】以下、本発明を詳しく説明する。本発明で用いられるフラーレン薄膜は、フラーレン類を用いて形成された薄膜である。ここで、フラーレン類とは、sp²炭素よりなる球状あるいはラグビーボール状のカーボンクラスターの総称であり、一般にC₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₄等が知られている。これらは、炭素をアーク放電あるいは抵抗加熱して気化させ、ヘリウム等の不活性ガスで急冷して生成したすすの中等に含有され（例えば、Kraetschmer等、Nature, 347号, 354頁（1990）等）、C₆₀が最も多く含有されている。そしてこのすすから、例えばヘキサン、ベンゼン、トルエン、メシチレン、二硫化炭素等の溶媒で抽出することによって上記カーボンクラスターの混合物が得られる。さらにこの混合物を精製し、各々単離するには、通常有機化合物の精製に用いられるクロマトグラフィーの手法（例えば、Kraetschmer等、Nature, 347号, 354頁（1990）等）を用いることができる。本発明においては、合成、単離が容易なC

60またはC70、あるいはこれらを含むすすから抽出、不溶性不純物除去を施して得られる混合フラーレンが好ましく用いられる。

【0008】フラーレン薄膜は各種の製膜方法により形成して用いることができ、例えば真空蒸着膜、キャスト膜およびポリマー分散膜等を用いることができる。真空蒸着膜は、例えば一般的真空蒸着の手法に従い（薄膜ハンドブック、日本学術振興会薄膜第131委員会編、オーム社（1984）等）、 5×10^{-5} torr以下の真空下で、金属性ボートあるいはアルミナ性ボートなどを用いてフラーレン類を加熱し、その上部あるいは下部に基板を置くことで薄膜を形成できる。この際、必要に応じ、基板を加熱あるいは冷却しても良い。基板を冷却した場合、薄膜はアモルファス状態となり、また、室温あるいはそれ以上に加熱した場合は結晶状態として得られる。このフラーレン類の真空蒸着膜は空气中で安定で、かつ非常に硬く強固である。例えば、従来のフタロシアニン、 α -セスキエニル等はこすれば剥がれ、セロテープ等により簡単に剥離できるように機械的強度に劣るのに対し、フラーレン類の蒸着膜はこすってもなかなか剥がれず、セロテープでは剥離できない強固な膜であり、機械的強度に優れる。

【0009】キャスト膜は、例えばフラーレン類がベンゼン、トルエン、メシチレン等芳香族炭化水素、二硫化炭素、 n -ヘキサン等に溶解する性質を利用するもので、簡便に薄膜を作成しうる手段である。すなわち上記溶媒等に溶解せしめ、基板上に滴下する、あるいは基板をスピナー上に固定し、上記溶解液を滴下した後、スピナーを適当な回転数で回転せしめ薄膜化する、あるいは基板上に滴下した溶液をバーコーターまたはドクターブレード等を用いて薄膜化するなどの手段で薄膜化し、次いで自然乾燥、あるいは熱または真空乾燥するなどの手段で乾燥することによって製膜することができる。

【0010】ポリマー分散膜は、例えばポリマーの溶液中にフラーレン類を添加し、溶解あるいは分散せしめた後、上記キャスト膜と同様の手段で製膜することができる。分散方法としては、ペイントシェーカー、スペックスミキサーミル、サンドミル、ボールミル、アトラクター、ニーダー等の顔料分散手法を用いることができる。ここで用いることができるポリマーとしては、特に制限はないが、例を挙げると、飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルカルバゾール、スチレン等のビニル系ポリマー、フッ化ポリビニリデン、フッ化ポリビニル等のフッ素化ポリマー、スチレン-マレイン酸等のコポリマー等がある。また、例えば、ポリアクリレート系液晶高分子、ポリシロキサン系液晶高分子等の液晶高分子を用いることもできる。

【0011】フラーレンの優れた半導体性を引き出すに

は、フラーレン薄膜に接する2つ以上の電極を設けることが必要である。電極としては、仕事関数の小さいアルミニウム、または仕事関数の大きい白金、金、銀、銅、インジウム、酸化スズ（例えばネサガラス）、酸化インジウム、酸化インジウム～酸化スズ（例えばITOガラス）、酸化亜鉛および炭素（グラファイト、グラッシーカーボン）より選ばれる1種以上の材料からなるものが用いられ、特にこれら電極の少なくとも1つはアルミニウム電極とされる。半導体素子、特にトランジスター、整流素子等として用いるときは、上記の仕事関数の小さい電極と仕事関数の大きい電極を設ける必要がある。但し、アルミニウム電極を用いると、半導体素子は特に双方向の整流性を示し、双方向スイッチング素子、双方向整流素子等として使用することができる。さらに、アルミニウム電極を形成した後、この電極を空気に曝すと、表面に極薄いアルミニウム酸化物層が形成される。この上にフラーレン薄膜を形成し、次いで任意の電極を形成して構成された本発明の素子も、より高い整流比を示し、整流素子としてさらに望ましいものとなる。また、光センサーとして用いるときも、電極としては上述したものが用いられ、お互いの電極あるいは一方の電極にアルミニウムを用いることにより大きな光電流を得ることができる。特に、上記の如くアルミニウム酸化物層を電極とフラーレン薄膜との界面に形成して得た素子では、さらに大きな光電流を得ることができ、好ましいものとなる。

【0012】電極は、例えば金属板、炭素板、薄膜、導電性塗料膜等いずれの形態でも使用する事ができる。薄膜の形態で使用するとき、金属箔、蒸着膜、スパッタリング膜、電着膜、スプレー熱分解膜等の手段で薄膜化して使用することができる。また、導電性塗料（例えば銀、炭素含有塗料）を塗布して電極を形成することもできる。ここで、製膜あるいは塗布によって電極を設ける場合には、半導体素子は基板を用いて好ましく形成される。この基板としては特に制限はなく、絶縁性のものであれば良い。また、金属板、炭素板等板状の電極を用いるときは、特に基板を用いなくても良い。

【0013】電極の構成としては、例えば平行電極あるいは櫛の歯電極等のギャップ電極、またはフラーレン薄膜を挟むように設けられるサンドイッチ電極等を用いることができる。半導体素子、特に整流素子として使用するとき、あるいはギャップ電極で光センサーとして使用するとき、電極の膜厚は任意とすることができる。また、ギャップ電極のギャップ幅は特に制限はないが、ギャップ幅が大きいと電流が小さくなるので、1mm以下のギャップが好ましい。また、ギャップ長は長い方が、電流値が大きくなり、大きな応答が得られるので好適である。ギャップ電極のなかでも、櫛の歯電極を用いると、ギャップ長が更に長くできるのでより好ましい。これに対してサンドイッチ電極で光センサーとして使用す

るときは、光を入射する側の電極は半透明である必要がある。酸化電極を用いるときは、光の透過率が98%~0.1%の範囲が用いられるが、光の透過率が大きい方が光に対する応答性は高い。金属電極の場合、光の透過率が大きい方が光に対する応答性は高いが、透過率が大きすぎると電極が電流を通さない。従って、光の透過率は50%~0.1%の範囲が好適に用いられる。

【0014】また半導体素子を構成するフラーレン薄膜の膜厚については、ギャップ電極を用いる場合は、最低1分子の厚みがあれば良く、10オングストローム~1000 μm の範囲で用いることができ、特に10オングストローム~10 μm の範囲が特に好適に用いられる。サンドイッチ電極を用いる場合は、薄すぎるとお互いの電極が短絡するので、ある程度の厚さが必要である。この場合、フラーレン薄膜の膜厚は100オングストローム~100 μm の範囲が好適であり、特に好ましくは、200オングストローム~10 μm に形成される。

【0015】以上説明したようなフラーレン薄膜および電極を用いて構成される本発明の半導体素子を図面を用いて説明する。図1~4はいずれも本発明の半導体素子の一例を示したものである。図1および図2はいずれもギャップ電極を用いた半導体素子と回路の一例を示したもので、(a)は平面図、(b)は(a)中のA-A線に沿う断面図である。図中符号1は絶縁基板、2a、2bは電極、3はフラーレン薄膜、4は直流電源、5は電流計である。図1に示した半導体素子は絶縁基板1上に2つの櫛の歯電極2a、2bが、僅かのギャップを有して噛合するように設けられ、さらにその上面にフラーレン薄膜3が形成されている。また、電極2a、2bは直流電源4および電流計5を介して接続されている。さらに必要に応じて、フラーレン薄膜3を覆う絶縁性ポリマー膜あるいは絶縁性金属酸化物等の保護膜を形成することもできる。あるいは、図2(b)のように絶縁基板1上にフラーレン薄膜3を形成し、さらにその上面に櫛の歯電極2a、2bを設けた構成とすることもできる。このようなギャップ電極を用いた半導体素子は、光センサーとして好適に用いることができ、電極2a、2bに電源4から電場を印加した状態で、フラーレン薄膜3に光が照射されると、電極2a、2b間の電流値が変化する。この電流値の変化量は電流計5によって検出され、これに基づいて照射された光強度を測定することができる。

【0016】図2にギャップ電極を用いた本発明の半導体素子と回路の他の例を示す。この例の半導体素子は、絶縁基板1上にフラーレン薄膜3が形成され、その上面に2つの平行電極2a、2bが設けられている。さらに必要に応じて、電極2a、2bおよびフラーレン薄膜3を覆う絶縁性ポリマー膜あるいは絶縁性金属酸化物等の保護膜を形成することもできる。あるいは、図1(b)のように絶縁基板1上に平行電極2a、2bを設け、そ

の上面にフラーレン薄膜3を形成した構成とすることもできる。

【0017】図3および図4はサンドイッチ電極を用いた半導体素子の例を示したもので、(a)は平面図、(b)は(a)中のA-A線に沿う断面図である。図3に示した半導体素子は、絶縁基板1上に、短冊状に形成された3つの第1の電極2a、2a、2aが平行に設けられ、絶縁基板1およびこれら第1の電極2a、2a、2aの上面にフラーレン薄膜3が形成され、さらにこのフラーレン薄膜3上に短冊状に形成された3つの第2の電極2b、2b、2bが平行に、かつ上記第1の電極2a、2a、2aと直交するように設けられている。さらに必要に応じて、第2の電極2b、2b、2bおよびフラーレン薄膜3を覆う絶縁性ポリマー膜あるいは絶縁性金属酸化物等の保護膜を形成することもできる。ここで、第1の電極および第2の電極の数は、それぞれ以上の任意の数に設定することができる。このようなサンドイッチ電極を用いた半導体素子は、集積化した整流素子(例えばスイッチング素子等)に好適に用いられ、例えば、液晶、ECD等の駆動を行うことができる。または、光センサー(例えばイメージセンサー等)としても好適に用いられる。これらの場合、外部駆動装置(図示せず)から互いに直行する第1の電極および第2の電極に電場を印加して、整流素子あるいは光センサーとして用いることができる。

【0018】図4はサンドイッチ電極を用いた本発明の半導体素子の他の例を示したものである。このものは絶縁基板1上に、第2の電極2bが設けられ、この絶縁基板1および第2の電極2b上全面にフラーレン薄膜3が形成され、さらにフラーレン薄膜3上には、短冊状に形成された第1の電極2a、2a、2aが設けられている。この第1の電極2aの数は、1以上の任意の数に設定することができる。尚、第1の電極2aは、短冊状だけでなく、円、楕円等いかなる形状でもよい。また、第2の電極2bは、基板1上面の一方の端縁部1aを残して太い帯状に形成され、第1の電極2a、2a、2aは、先に形成した第2の電極2bの長手方向に直交し、かつこの第2の電極2b上から上記絶縁基板1の端縁部1a上に渡って位置するように設けられ、このことにより第1の電極および第2の電極からの配線が短絡する不都合を防止することができる。また必要に応じて、第1の電極2a、2a、2aおよびフラーレン薄膜3上に絶縁性ポリマー膜あるいは絶縁性金属酸化物等の保護膜を形成することもできる。このように構成された半導体素子は、単独の整流素子、トランジスター、光センサー等に有効に用いることができる。

【0019】尚、本発明の半導体素子は、上記実施例の構成に限定されるものではなく、種々の形態が可能であり、結晶、粉末等で構成されても良い。更に、半導体の使用目的により種々の形態をとることができ、これらの

目的に基づき、電極および素子の構成は適宜変更されるものである。

【0020】

【実施例】（参考例1）

図1に示した構成を有する半導体素子を作製した。スライドガラス1上に、ギャップ幅0.10mm、電極オーバーラップ10個、電極全長50mmの櫛の歯電極2a、2bを真空蒸着により形成した。電極2a、2bには金を使用し、 5×10^{-5} torrの真空下で500オングストロームの厚さに着けた。この電極2a、2bを形成したスライドガラス1を真空蒸着器のアルミナルツボ上20cmに置き、カーボンクラスタC60をアルミナ製ルツボに入れ 5×10^{-6} torrの真空下で520～550℃に加熱しながら蒸着し（5オングストローム/秒）、C60の真空蒸着膜3を300オングストロームの厚さに着け、半導体素子を作製した。この素子に10Vの電場を印加しながら、波長；400nm、光強度；7mW/cm²の単色光を照射したところ、55pAの光電流が検出された。光強度を0.1、0.5、1.0、2.0、5.0mW/cm²と変化させたとき、光強度の増加につれ、光電流も増加した。次いで、この素子を大気中に1ヶ月間放置したが、光電流に変化はなかった。また、C60の真空蒸着膜上にセロテープをはり、ついで剥がしたが、C60真空蒸着膜は強固に基板に着いており、剥がれなかった。更に、この素子の表面にエポキシ樹脂で保護コートを行ったが、光電流にほとんど変化はなかった。従って、本参考例で得られた素子は、光センサーとして優れた性能を有していた。

【0021】（比較例1）

上記参考例1と同様にして、スライドガラス1上に形成した電極2a、2b上に、カーボンクラスタC60の代わりに無金属フタロシアニンを同様にして真空蒸着し、薄膜3を形成した。参考例1と同様の単色光を照射したところ、15nAの光電流が観測された。しかしながら、この素子を大気中に1ヶ月間放置したところ、光電流は明らかに低下した。また、無金属フタロシアニン蒸着膜上にセロテープを貼り、はがしたところ、無金属フタロシアニンの薄膜はセロテープとともに全てはがれた。更に致命的なことには、エポキシ樹脂で保護コートしたところ、光電流はほとんど観測されなくなった。

【0022】（実施例1）

参考例1において、電極2a、2bとして、金の代わりにアルミニウムを使用する以外は同様にして、半導体素子を作製した。参考例1と同様にして単色光を照射したところ、600pAの光電流が観測された。単色光の波長を300、500、600、700nmと変化させても、光電流は観測された。したがって、本素子は、紫外から可視領域におよんで光電流を検出できることが認められた。更に、印加電圧を100Vとすると、光電流は10倍となり、大きい電場を印加することにより、大き

い光応答が得られることが認められた。

【0023】

【0024】（実施例2）

上記実施例1において、フラーレン薄膜3としてキャスト膜を用いて半導体素子を作製した。実施例1と同様にして、スライドガラス1上にアルミニウムを蒸着した電極2a、2b上に、カーボンクラスタC60をトルエンに溶解させた液を滴下し、スピンナーを用いて、C60のキャスト膜3を製膜し、さらに100℃で、1時間、真空乾燥して半導体素子を作製した。この素子に1Vを印加し、400nm、5mW/cm²の単色光を照射したところ、425pAの光電流が観測された。

【0025】（実施例3）

図4に示した構成を有する半導体素子を作製した。2cm×3cmのインジウムスズガラス（ITOガラス）1上において、幅0.5cm、長さ3cmを塩酸でエッチングして導電性膜を除去（図4中1aに相当する部分）し、残りの導電性膜を酸化インジウム（ITO）電極2bとした。この電極2b上に、C60を酢酸ビニル/酢酸エチル溶液に分散させた分散液（C60；20mg、酢酸ビニル；20mg、酢酸エチル；200mgにガラスビーズを入れペイントシェーカーで1時間分散した分散液）をバーコーター#10を用いてC60のポリマー分散膜3を製膜した。この膜3を100℃で1時間、真空乾燥した。膜厚は、1μmであった。ついで、この膜3上にアルミニウム（幅0.5cm、長さ1.5cm）電極2aを3個、真空蒸着により形成した。この酸化インジウム電極2bとアルミニウム電極2aの間に-2Vから+2Vの三角波をファンクションジェネレータより、0.001Hzのスキャンスピードで印加した。この時の電流-電圧特性を図5に示した。図5から明らかなように、整流性を示していた。本素子上、3組の電極が形成されているが、その再現性は良好であった。また、エポキシ樹脂で、全体を保護コートしても電流-電圧特性はほとんど変化しなかった。したがって、本素子は優れた整流素子であることが認められた。

【0026】（実施例4）

上記実施例3において、ITOガラスの代りにNESAガラスを用いることによって、酸化インジウム電極に代えて酸化スズ電極2bを設けた以外は同様にして半導体素子を作製したところ、このものは実施例3のものと同様に良好な整流性を示した。

【0027】（比較例2）

上記実施例3において、C60の代わりに無金属フタロシアニンをを用いる以外は同様にして、半導体素子を形成した。この場合も同様に整流性を示した。しかし、エポキシ樹脂で保護コートしたとき、整流性は大きく減少した。

【0028】（実施例5）

図4に示した構成を有する半導体素子を作製した。2c

m×3 cmのガラス基板1の上部0.5 mm×3 cmを遮蔽し、この基板1上にアルミニウムを200オングストロームの厚さに真空蒸着して電極2bとした(400 nmの単色光の透過率; 2.18%)。さらにこの上に参考例1と同様にしてC60を1000オングストロームの膜厚に真空蒸着し、C60の真空蒸着膜3を形成した。ついで、その上に0.5 cm×1.5 cmのアルミニウム電極2a3個を真空蒸着し、半導体素子を形成した。この素子に-1 Vから+1 Vの三角波をファンクションジェネレータから印加した(スキャンスピード; 0.002 Hz)ところ、電流-電圧特性は図6に示すような双方向の整流性を示した。また、3個の電極について再現性は良好であった。

【0029】(比較例3)

実施例5と同様にして、アルミニウム電極2bを形成したガラス板1の上面に、α-セスキエニルを2000オングストローム蒸着した(20オングストローム/秒)。α-セスキエニルは、非常に蒸着しづらく、ゆっくり蒸着すると、分解し不純物を多く含んだ膜となる。速く(20オングストローム/秒以上)蒸着すれば分解は少なくなるが、やはり不純物を含有する。ついで、0.5 cm×1.5 cmのアルミニウム電極2aを3個蒸着により設けた。この素子に、-2から+2 Vの三角波をファンクションジェネレータから印加した(0.002 Hz)。この素子は、整流性を示したり、示さなかったりし、再現性が非常に悪かった。

【0030】(実施例6)

実施例5で得られた半導体素子のアルミニウム電極2a, 2bに0.1 Vを印加しながら、ガラス板1側から、電極に波長; 400 nm, 強度; 700 μW/cm²の単色光を照射した。この時、535 nAの光電流が観測された。照射光の波長を変化させたとき、光電流は800 nmの単色光まで、観測できた。また、400 nmの波長の単色光で、光強度を変化させたとき、照射光強度に応じて、光電流も増加した。また、3個の電極について再現性は良好であった。

【0031】(実施例7)

図4に示した構成を有する半導体素子を作製した。2 cm×3 cmのガラス基板1の上部0.5 mm×3 cmを遮蔽し、この基板1上に白金をスパッタリングで着け、白金電極2bを形成した。ついでC60のポリカーボネートポリマー分散膜3をスピナーで形成し、乾燥した。ついで、アルミニウム電極2aを真空蒸着で形成した。実施例5と同様に-1から+1 Vの三角波を印加したところ、整流性が観測された。

【0032】(実施例8)

上記実施例7において白金蒸着膜をカーボン蒸着膜に代えて、炭素電極2bを設けたところ、同様に整流性を示した。

【0033】(実施例9)

上記実施例5において、C60の代わりにC70を用いる以外は同様にして、半導体素子を得、測定したところ、電流-電圧特性は同様の双方向の整流特性を示した。

【0034】(実施例10)

実施例7において、白金電極の代わりに、銀電極2bを真空蒸着により形成した。この素子も同様に図5の如くの整流性を示した。また、アルミニウム電極側より強度1 mW/cm²、450 nmの単色光を照射したとき、光電流が観測された。

【0035】(実施例11)

実施例7において、白金電極の代わりに、銅電極2bを真空蒸着により形成した。この素子も同様に図5の如くの整流性を示した。また、アルミニウム電極側より強度1 mW/cm²、450 nmの単色光を照射したとき、光電流が観測された。

【0036】(実施例12)

実施例3において、ITOガラスおよび酸化インジウム電極の代わりに、ガラス基板1上に酸化亜鉛電極2bをスパッタリングで形成したものを用い、その他は、実施例3と同様に行ったところ、同様の整流性が観測された。

【0037】(実施例13)

実施例5と同様な素子を形成した。まず、基板上にアルミニウム電極2bを形成した後、一旦空気中に取り出し、室温下に24時間放置した。その後、真空蒸着装置内に入れ、実施例5と同様にしてC60を1000オングストロームの膜厚に真空蒸着しC60の真空蒸着膜3を形成した。引き続き、0.5 cm×1.5 cmのアルミニウム電極2aを2個、金電極を1個をそれぞれ蒸着し、半導体素子を形成した。電極2a(アルミニウム、金)、2bの400 nm単色光の透過率は2%であった。素子形成後、直ちに-1~+1 Vの電流-電圧特性を測定したところ、電極2aがアルミニウム、金のいずれの場合にも図5のような整流特性を示した。また、電極2aと2bの間に1 Vを印加し、アルミニウム電極2bに強度5 mW/cm²、波長400 nmに単色光を照射したところ、アルミニウム電極2aあるいは金電極2aに同様の光を照射したときに比して約25倍の光電流が観測された。本素子をESCAを用いて、電極2a側からアルゴンエッチングして、膜の厚さ方向の組成を分析したところ、C60膜3とアルミニウム電極2bとの界面にアルミニウム酸化物が存在しているのが認められた。

【0038】(参考例2)

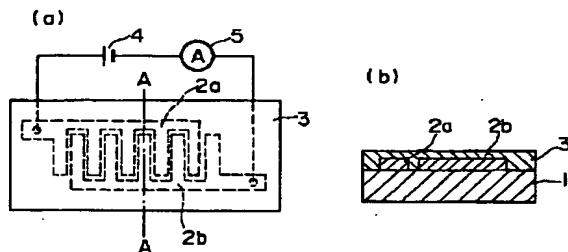
市販の粗製すすを精製してC60およびC70を得た。まず、フラーレン類を含有する粗製すす(真空冶金株式会社製)4 gを円筒濾紙にいれ、ソックスレー抽出器を用い、n-ヘキサン; 200 mlで24時間抽出した。ついで、溶媒をメシチレン; 200 mlに変更し、更に

24時間抽出を行った。初めのn-ヘキサン溶液を液体クロマトグラフィ（シリカゲル～n-ヘキサン）で分析したところ、C60：C70の比は9：1であり、C70以上のフラレンをほとんど含有していなかった。メシチレン抽出液は、C60：C70の比は約6：4であり、C70以上のフラレンを多種含有していた。n-ヘキサン抽出液をエバポレータで濃縮し、0.26gのフラレン混合物を得た。ODSカラムを用い、2-ブロパノール／トルエン；6／4の混合溶媒を展開液とし、中低圧分取クロマトグラフを用いて、高純度C60を0.21g、高純度C70を0.02g得た。メシチレン抽出液をエバポレータで濃縮し、混合フラレン0.13gを得た。同様にクロマトグラフで分取して、高純度C60；0.07g、高純度C70；0.04g、その他フラレン類の混合物；0.01gを得た。混合物は、GC-MS分析からC76、C78、C84および更に分子量の大きいフラレン類を含有していた。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の半導体素子は、フラレン薄膜およびこれに接する2つ以上の電極を有してなり、少なくとも1つの電極が仕事関数の小さいアルミニウム電極からなるものである。したがって、特に両電極がアルミニウムからなる場合には、双方向の整流性を示し、双方向スイッチング素子、双方向整流素子等として使用することができる。また、C60界面と接するアルミニウム電極表面に極薄いアルミニウム酸化物層を形成した場合には、より高い整流比を示し、さらに光センサーとして用いる場合にも、より大きな光電流を得ることができ（例えば、参考例1とした両電極に金を使用した場合に得られた光電流55pAに比べて、例えば実施例1では、10倍以上の光電流600pAが得られた。）、優れた性能を示すものとなる。また、この半導体素子は、半導体性、特に整流性、光導電

【図1】



性を示すものである。そしてフラレン類は、合成が容易で、かつ溶媒に溶解するため、精製が容易で高純度品を容易に得ることができる。また、耐熱性も高く、蒸着時の分解も起こらないため、素子化が容易で、再現性の良い特性が得られる。また、真空を必要としないキャスト膜、ポリマー分散膜の形で使用できる。したがって、フラレン類を製膜して得られるフラレン薄膜を用いることによって、安定性、再現性に富む半導体素子を容易に構成することができる。さらに、本発明の半導体素子は樹脂等を用いた保護コートを実施しても性能が変化しない為、広範な用途に用いることができる。特に、整流素子、整流性を用いた液晶、ECD素子等の駆動素子、光センサー、あるいは光センサー機能を応用したイメージセンサー等に幅広く応用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の半導体素子と回路の一例を示したもので、(a)は平面図、(b)は(a)中のA-A線に沿う断面図である。

【図2】 本発明の半導体素子と回路の一例を示したもので、(a)は平面図、(b)は(a)中のA-A線に沿う断面図である。

【図3】 本発明の半導体素子と回路の一例を示したもので、(a)は平面図、(b)は(a)中のA-A線に沿う断面図である。

【図4】 本発明の半導体素子と回路の一例を示したもので、(a)は平面図、(b)は(a)中のA-A線に沿う断面図である。

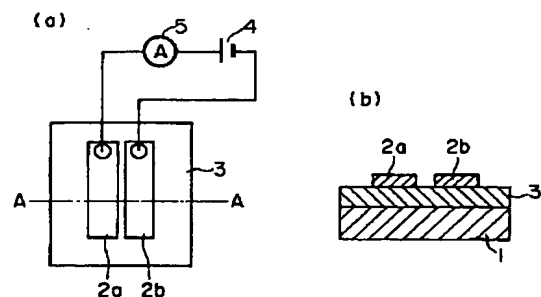
【図5】 本発明の半導体素子の電流－電圧特性の例を示したグラフである。

【図6】 本発明の半導体素子の電流－電圧特性の例を示したグラフである。

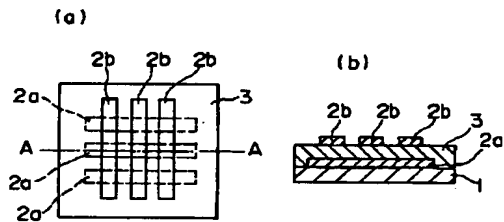
【符号の説明】

2a、2b…電極、3…フラレン薄膜

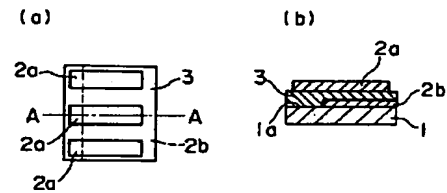
【図2】



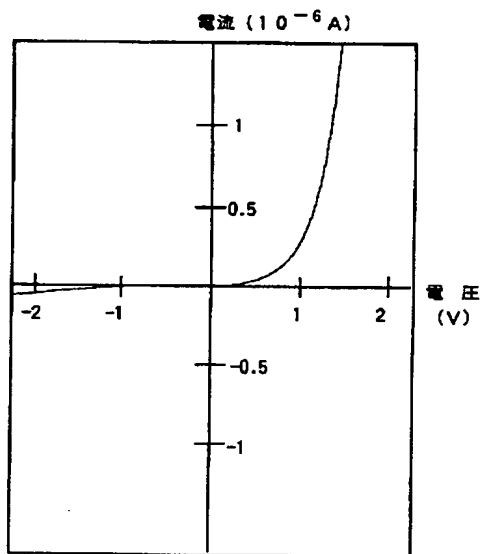
【図3】



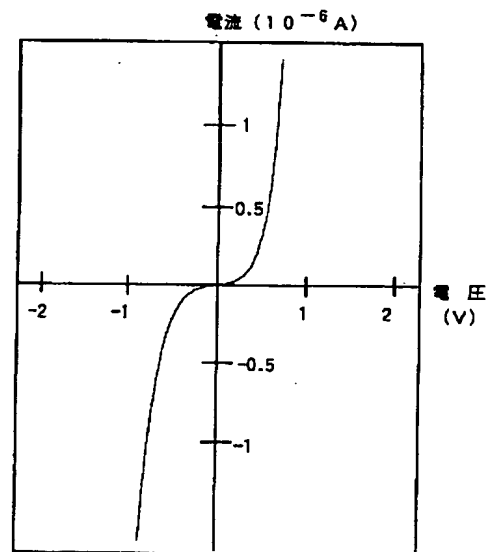
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 平4-366503 (JP, A)
 特開 平5-70117 (JP, A)
 日経サイエンス、Vol. 21, No. 12 (平3-12) p. 36-48
 日本化学会C▲下60▼研究会第二回C
 ▲下60▼総合シンポジウム講演要旨集
 (平4-1-29) p. 68-70

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01L 29/12
 C01B 31/02
 H01L 31/04
 H01L 29/91
 H01L 29/86